

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 03-223304

(43) Date of publication of application : 02.10.1991

(51) Int.CI. C08F 8/00
C08F220/28
C08F220/34
C08F222/02
C08F226/02
C08F226/10
C08F228/02

(21) Application number : 02-315483

(71) Applicant : SHOWA DENKO KK

(22) Date of filing : 19.11.1990

(72) Inventor : SUGITA SHUICHI
MARUMO KUNIOMI
IMAMURA KUNIO
HOSODA KICHI

(30) Priority

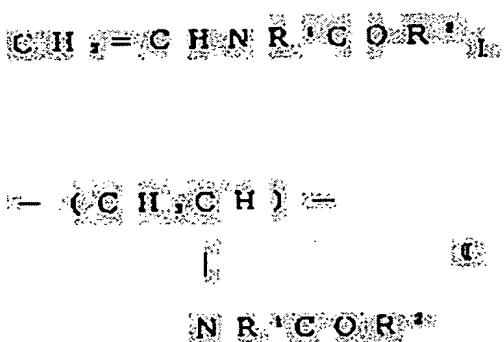
Priority number : 01302409 Priority date : 21.11.1989 Priority country : JP

(54) WATER-ABSORPTIVE RESIN

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a water-absorptive resin having high gel strength and excellent chemical stability, exhibiting water absorptivity without being adversely affected by especially an electrolyte solution and having an affinity also for a polar solution by a simple process by polymerizing an N-vinylamide compound in the presence of a crosslinking agent.

CONSTITUTION: A compound of formula I (wherein R1 and R2 are each H or CH₃), e.g. N-vinylacetamide, is polymerized in the presence of at least one crosslinking agent (e.g. N,N'-methylenebisacrylamide) to obtain a water-absorptive resin mainly consisting of structural units of formula II (wherein R1 and R2 are as defined above). According to the above process a resin which, as compared with the conventional polyelectrolytic water-absorptive resin, has high gel strength and excellent chemical stability, can absorb water in large quantity without being adversely affected by especially an electrolyte solution and exhibits an affinity also for a polar solvent such as an alcohol can be produced economically by a simple process.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-223304

⑬ Int. Cl. 5

C 08 F 8/00
220/28
220/34

識別記号

MFX
MMM
MMR

庁内整理番号

8016-4J
7242-4J
7242-4J *

⑭ 公開 平成3年(1991)10月2日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 吸水性樹脂

⑯ 特願 平2-315483

⑯ 出願 平2(1990)11月19日

優先権主張 ⑯ 平1(1989)11月21日 ⑯ 日本(JP) ⑯ 特願 平1-302409

⑰ 発明者 杉田 修一 東京都港区芝大門1丁目13番9号 昭和電工株式会社内

⑰ 発明者 丸茂 国臣 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所内

⑰ 発明者 今村 州男 東京都港区芝大門1丁目13番9号 昭和電工株式会社内

⑰ 発明者 細田 喜一 神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電工株式会社化学品研究所内

⑯ 出願人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

⑯ 代理人 弁理士 寺田 實

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

吸水性樹脂

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 (1)

 $CH_2 = CHNR'COR''$ (1)

(式中、R'およびR''は、それぞれ同一でも相異なってもよく、水素原子またはメチル基を示す。) にて表される化合物を、一種以上の架橋剤の存在下で重合させて成る吸水性樹脂。

(2) 一般式 (1) で表される化合物50モル%以上と、一般式 (2)

 $CH_2 = CR''X$ (2)

[R''は水素原子またはメチル基を示し、XはR''が水素の場合に、

 $COOH, COOM$ (Mはアルカリ金属を示す) $COOR'$ (R'はC₁~C₆のアルキル基を示す) $COOCH_2CH_2OH,$ $COOCH_2CH_2CH_2OH,$ $COOCH_2CH_2N(CH_3)_2,$ $COOCH_2CH_2N^+(CH_3)_2Cl^-,$ $CONH_2,$ $CONHCH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2,$ $CONHCH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_2Cl^-,$ $CONHCO(CH_3)_2CH_2CH_2SO_3M$ (Mはアルカリ金属を示す), $CN, COR',$ $OCOCH_2, OR',$ または, SO_3M (Mはアルカリ金属を示す) を示し、

R''がメチル基の場合に

 $COOH, COOM$ (Mはアルカリ金属を示す) $COOR'$ (R'はC₁~C₆のアルキル基を示す) $COOCH_2CH_2OH,$ $COOCH_2CH_2CH_2OH,$ $COOCH_2CH_2N(CH_3)_2,$ $COOCH_2CH_2N^+(CH_3)_2Cl^-,$ $CONHCH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2,$ $CONHCH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_2Cl^-,$ または $CONH_2,$ を示す。) で表される化合物、N-ビニル-2-ピロリドン、フマル酸もしくはそのアルカリ金属塩、マレイン酸もしく

ルカリ金属塩、およびイタコン酸もしくはそのアルカリ金属塩から選択される少なくとも1種50モル%未満とを1種以上の架橋剤の存在下で重合させてなる吸水性樹脂。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、新規な吸水性樹脂に関する。更に詳しくは本発明は、ゲル強度の高い、化学的安定性に優れ、特に電解質溶液に影響を受ける事無く吸水性を示し、またアルコール等極性溶媒にたいしても親和性のある吸水性樹脂に関する。

〔従来の技術〕

吸水性樹脂は、その吸水性や保水性を利用して医療、サニタリー、食品工業、農芸、土木等の分野に広く使用されている。何れの場合も膨潤率が大きい事およびゲル強度の高い事が求められている。従来公知の吸水性樹脂としては、例えばテンブンーアクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、テンブンーアクリル酸グラフト共重合体の中和物、酢酸ビニルーアクリル酸エステル共重

されている。これは高分子電解質主鎖に非イオン性の高分子を導入する事で耐イオン性の吸水性樹脂を得る方法であるが、主鎖の化学的安定性、或いは製造方法の簡便さといった点で必ずしも満足すべき方法とは云い難い。また特開昭60-55011号公報によれば(メタ)アクリルアミド系化合物、(メタ)アクリル酸系化合物および末端にスルホン酸基を有する(メタ)アクリル系化合物の3種類の化合物をジビニル系化合物の存在下で重合することにより食塩水等の電解質水溶液吸収能の改善された吸水性樹脂の製造方法が開示されている。またN-ビニル化合物を含む水膨潤性架橋重合体の提案が特開昭58-5305公報に示されているが何れも、イオン解離強度の比較的に強い解離基を導入することにより電解質溶液に対して主鎖の広がりが抑えられることを避けようとしているために、実質的に(メタ)アクリルアミドあるいは、N-ビニル化合物が主成分とはなっておらず、必ずしも耐イオン性の高い吸水性樹脂を得るには至っていない。

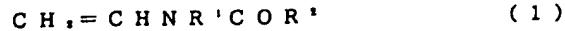
合体のケン化物、アクリロニトリルもしくはアクリルアミド系共重合架橋体の加水分解物、ポリアクリル酸塩系架橋体等が挙げられる。しかしこれらの吸水性樹脂は、何れも高分子電解質系の架橋体であり、従って電解質を含まない水に対しては、優れた膨潤性能を示すものの、血液、尿、水性肥料、セメントスラリー等のイオンを多量に含む水性液体に対しては著しく低い膨潤率しか示さない。この様な現象はイオンの存在下では架橋体の主鎖である高分子電解質の解離が抑えられるため鎖の広がりが小さくなつた結果として現れると考えられている。更に多価金属イオンが存在する場合は更に主鎖カルボン酸を介してイオン架橋が起こり実質的に必要以上に架橋密度の高い架橋重合体となることも膨潤率の低下の一因となる。この様な欠点を解決すべく、例えば特開昭61-97312号公報によるとヒドロキシエチルセルロースにアクリル酸系化合物等をグラフト重合させた後、加水分解する事によりカルボキシル基を連鎖構造単位に含む吸水性樹脂を製造する方法が開示

〔発明が解決しようとしている課題〕

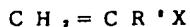
本発明は、従来の吸水性樹脂が有していた課題、すなわち電解質溶液の吸水性能が必ずしも高くない点、化学的安定性に欠ける点、加えてその点を改善すべく提案された従来の技術もまた複雑な反応系或いは煩雑な製造工程を必要とする点を改善しゲル強度の高い化学的安定性に優れ、特に電解質溶液の影響を受ける事無く吸水性を示し、またアルコール等極性溶媒にたいしても親和性のある吸水性樹脂を単純な製造工程で提供する事を目的としている。

〔課題を解決するための手段〕

本発明中第一の発明は一般式(1)

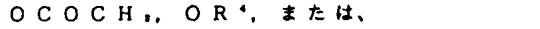
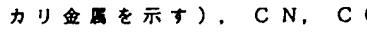
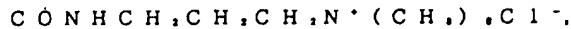
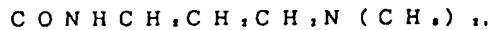
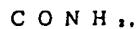
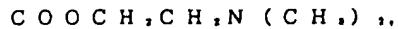
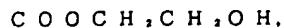


[式中、R¹およびR²は、それぞれ同一でも相異なつてもよく、水素原子またはメチル基を示す。]にて表される化合物を、一種以上の架橋剤の存在下で重合させて成る吸水性樹脂であり、本発明中第二の発明は、一般式(1)で表される化合物50モル以上と、一般式(2)

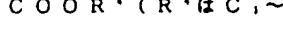
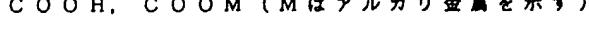


(2)

[R' は水素原子またはメチル基を示し、 X は R' が水素の場合に、

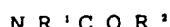


R' がメチル基の場合に



- (CH₂CH) -

(3)

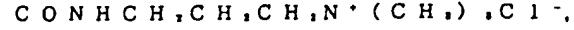
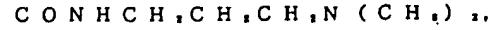


(R'およびR'は前述に同じ)

にて表される構成単位を主成分とする吸水性樹脂は従来全く知られておらず、従ってその性能についても明らかにされていなかった。本発明者らは、N-ビニルアミド化合物を主成分とする、吸水性樹脂について検討を行い本発明に至った。

以下、更に詳しく本発明を説明する。本発明の吸水性樹脂は上記一般式(3)で表される構成単位を架橋重合体連鎖中に50モル%以上含有しており、原料となる化合物としてはN-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-メチル-N-ビニルホルムアミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミドが挙げられるが、中でもN-ビニルアセトアミドが最も好ましい。

これらのN-ビニルアミド化合物類は、例えばアセトアルデヒドとカルボン酸アミドとから、または、N-エチルカルボン酸アミドの電気分解で



またはCONH₂を示す。)

で表される化合物、N-ビニル-2-ピロリドン、フマル酸もしくはそのアルカリ金属塩、マレイン酸もしくはそのアルカリ金属塩、およびイタコン酸もしくはそのアルカリ金属塩から選択される少なくとも1種50モル%未満とを1種以上の架橋剤の存在下で重合させてなる吸水性樹脂である。本発明者らは、かかる本発明の吸水性樹脂は従来の高分子電解質系の吸水性樹脂に比べ、ゲル強度が高く化学的安定性に優れ、特に電解質溶液の影響を受ける事無く多量に吸水する性能を示し、またアルコール等極性溶媒にたいしても親和性を示し、かつ経済的で、簡便な方法で製造できる事を見いだし、本発明に至った。

一般式(3)

容易に合成されるN-(α -アルコキシアルキル)カルボン酸アミドの熱分解反応によって(特開昭50-76015号公報)、あるいはアセトアルデヒドとアセトアミドとから合成されるエチリデンビスアセトアミドの熱分解反応によって(ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ、第88巻、5866頁、1976年)容易に製造できる事が知られている。

一般に高分子化合物が吸水性樹脂として機能するためには主鎖である高分子化合物が架橋されない状態では水溶性あるいは親水性でありかつ、架橋されたのちに吸水性樹脂としては水不溶性であることが必要である。水溶性あるいは親水性である高分子化合物を水不溶化する方法は、従来より様々な方法が知られているがその中でも吸水性樹脂を得るのに適した方法としては多官能性のエチレン性不飽和化合物を共重合することで架橋重合体を得ることが好ましい。重合反応と同時に架橋反応が行え実質的に架橋重合体が得られるような化学的方法を用いることは本発明の意図するところ

るであり何等支障はない。本発明による吸水性樹脂製造に用いられる架橋剤の例としてN,N'-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルエーテル等の、1分子中に不飽和基を2個以上有する化合物が挙げられる。

架橋剤の使用量は、原料化合物に対して、架橋剤/单量体の比がモル比で、70/30~0.001/99.9999の範囲から選択されるが、10/90~0.0005/99.9995の範囲が特に好ましい。架橋剤の量が架橋剤/单量体のモル比で、70/30より多い場合は得られる吸水性樹脂の架橋密度が高くなり過ぎるために膨潤率が非常に少なくなり実質的に吸水性樹脂としての効果を発揮できない。また、架橋剤/单量体

と異なり、イオンの存在により膨潤率が大きく減少すること無く、更に多価金属イオンが存在する場合にカルボン酸を介してイオン架橋が起こり見かけ上架橋密度の必要以上に高い重合体となるために膨潤率の低下を示すようなことも無いと推定される。また一般式(3)の化学的安定性がよいこと、あるいは本質的に一般式(1)の重合体は高重合度の主鎖を与えることが、膨潤後のゲルの安定性を保つ要因の一つと考えられる。従って本発明中の架橋重合体の組成は従来の吸水性樹脂では得られなかった上記の特性を失うことの無い範囲、あるいは更に特性の向上する範囲で選ばるべきであり、それ故かかる重合体を製造するに当たっては、すなわち実質的には一般式(1)で示されるN-ビニルアミド化合物1種以上50モル%以上を共重合可能な化合物と架橋剤の存在下に重合することが好ましく、更に好ましくは、80モル%以上を共重合可能な化合物と架橋剤の存在下に重合することが好ましい。共重合可能な化合物としては例えば(メタ)アクリル酸、(メタ)

の比がモル比で0.0001/99.9999よりも架橋剤が少ないと架橋にあずからない水溶性あるいは親水性の高分子の生成が増大し同様に実質的な吸水性樹脂としての効果を発揮できない。

原料化合物としては一般式(1)で表されるN-ビニルアミド化合物のみを架橋剤の存在下に重合させてもよいが、他のエチレン性不飽和化合物を共重合させてもよい。この際、一般式(1)のN-ビニルアミド化合物1種以上が原料化合物全体の50モル%以上含まれることが重要である。

N-ビニルアミド化合物を主成分として重合して得られる本発明の架橋性重合体が、従来の高分子電解質系の吸水性樹脂に比べ、ゲル強度が高く化学的安定性に優れ、特に電解質溶液の影響を受ける事無く多量に吸水する性能を示し、またアルコール等極性溶媒にたいしても親和性のある吸水性樹脂である理由は必ずしも明瞭では無いが、主鎖に非イオン性である一般式(3)で示されるような構成単位を主成分として含むために従来の高分子電解質であるポリカルボン酸系の吸水性樹脂

アクリル酸金属塩、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート-メチルクロライド4級塩、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド-メチルクロライド4級塩、アクリロニトリル、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸金属塩、酢酸ビニル、ビニルエーテル類、ビニルケトン類等のビニル化合物、スルホン酸ビニル金属塩、N-ビニル-2-ビロリドン、マレイン酸、マレイン酸金属塩、フマル酸、フマル酸金属塩、イタコン酸、イタコン酸金属塩等が挙げられる。

本発明に従って吸水性樹脂を製造するに際しては、水溶液重合、逆相懸濁重合、逆相乳化重合等の方法を用いることができる。重合触媒は、通常

のラジカル重合、またはカチオン重合触媒を用いるのが一般的で、ラジカル開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のアゾ系開始剤、ベンゾイルバーオキサイド等の過酸化物、あるいは過酸化物または過硫酸塩類とトリエタノールアミン、チオ硫酸ナトリウム等の還元剤を同一系内に存在させるいわゆる、レドックス系触媒等が挙げられる。

また、得られる吸水性樹脂はその求められる性能により、例えば吸水速度改良のため重合回収後に、界面活性剤処理等の表面処理を行っても何等本発明の意図するところと変わらない。また、ゲルの強度改良のため後処理として加熱により表面の架橋度を向上させてもかまわない。このとき積極的に架橋剤等を添加することも可能である。その他一般的な吸水性樹脂の性能向上のために用いられる後処理は本発明の吸水性樹脂にも適用可能である。

本発明に係る前記架橋重合体は各種水溶液やあ

う、推進工法用の滑剤、泥水の固化、ポーリング孔観察用透明ゲル、ゲル充填破碎工法、急斜面の緑化方法、土質改良剤、気孔シールド工法、積雪道路の蛍光標示剤、人工雪)、建築・建材(例えば、コンクリート(モルタル)養生・改良剤、セメント組成物、セメント脱水剤、シーリング材、遮音材、振動吸収材、防音材)、

(5)メディカル分野、例えば医療用材料(例えば創傷被覆保護材、コンタクトレンズ、抗血栓性材料、人工関節、人工皮膚)、薬剤保持・徐放(例えば錠剤(徐放性薬剤)、腸溶性薬剤、バップ剤用の基材、外用軟膏剤、薬剤放出制御製剤、胃内浮遊徐放性製剤、粘膜投与製剤、外皮用組成物(医療用フィルム)、創傷被覆保護材、口腔、歯科用材料、口腔用吸収剤、歯間清掃具)、

(6)結露防止・水分調節、例えば結露防止壁材、結露防止シート、温度調節カーテン、防滴効果を有する材料、

(7)食品分野用、例えば鮮度保持包装材、接触脱水シート、発熱性食品容器、水分調節包装材、水

る種の有機溶媒を吸収する能力を有するため液吸収、増粘効果、結露防止、保水、薬効剤の保持・徐放、刺激応答ゲル等の機能を利用した様々な用途に使用でき、その具体例を列挙すれば次の通りである。

(1)トイレタリー衛生用品、例えば紙おむつ用、生理用ナプキン、その他の排泄物処理剤、

(2)化粧品、例えば保湿剤、モイスチュアバランサ、潤滑剤、抱水性ゲル状のローション、乳化型化粧料(乳化剤として使用)、皮膜型パック剤、

(3)農園芸用途、例えば種子の発芽・生長助材、(例えば野菜、花等の種子の播種助材、種子の発芽促進材、種子コーティング剤)、植物の生長培地用(例えば育苗床、土壤保水、土壤改良、砂漠緑化用途、植物栽培用保水剤、菌種等の培養基材)植物への薬剤投与方法(例えば樹幹への薬剤投与デバイス、農薬徐放剤)、その他(例えば、防霜用被覆材、結露防止材料)、

(4)土木・建築用、例えば土木工法・材料(例えばシーリング材(止水剤)、ヒドログル充填土の

分吸着容器、

(8)自動車部品、例えば液圧ブレーキホース、ホースの結合方法(液漏れ防止)、自動車用エアダクト(結露防止)、

(9)電気材料、例えば水分センサ(漏水化検知器)、防水電気ケーブル、医療用電極、通信用接地材、

(10)消防用材料、例えば消火薬剤、延焼防止材

(11)熱媒体(保冷・保熱材料)、例えば保冷材、保冷用熱媒体、蓄熱・発熱剤(カイロ)、

(12)吸収性複合材料、例えば吸水性ゴム組成物、吸水性熱可塑性樹脂、吸水性積層体(吸水性発泡シート)、

(13)高機能材料、例えば磁気応答材料、光応答材料、光駆動アクチュエータ、光駆動バルブ、人工筋肉(メカノケミカル材料)、感熱ゲル応用の脱水プロセス、熱可逆型吸着材、光学表示材料、高透水性分離膜、pH感応変色ゲル、焦点距離可変レンズ、

(14)その他、例えば芳香消臭剤、無機塩溶液類の吸収剤、乾燥剤、露液吸収剤、石油回収剤、衛

繊維、高吸水繊維、油脂・溶剤のゲル化、油中水分除去、油水分離用機器、保水性を有する梱包材料、発酵助剤、パッキン用材料、水膨張性塗料、船底防汚塗料、古壁等の剝離剤、糸巻ゴルフボールの芯材、玩具、光ファイバーケーブル、触媒成型材、有機性廃水処理汚泥の堆肥化、曝気槽内混合液のバルキング防止、汙取り装置、超音波探傷用接触媒質、超音波探触子、

4. 実施例

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明がこれらにより限定されることを意味するものではない。なお、以下の実施例において、重合は全て30℃で16時間行った。反応は全て水溶液重合を用い、反応終了後、得られたゲル状物を粗碎、脱水、粉碎、分級して試料とした。

実施例1

N-ビニルアセトアミド 200 g、N,N'-メチレンビスアクリルアミド 1.0 gを75

粉末が液中に充分に分散した後攪拌を止め、2時間静置後、200メッシュの金網製の篩で、膨潤ゲルをろ過し、篩い上のゲルの重量を測定した。吸水率は、次式により求めた。

(吸水された水の重量 g)

$$\text{吸水率(倍)} = \frac{\text{吸水された水の重量 g}}{\text{樹脂の重量 g}}$$

なお、人工尿の組成は次のようである。

| | 重量% |
|--------------------------------------|-------|
| K ₂ SO ₄ | 0.20 |
| CaCl ₂ ·2H ₂ O | 0.08 |
| MgSO ₄ | 0.11 |
| NaCl | 0.79 |
| 尿素 | 1.84 |
| 水 | 86.88 |

上記方法で得られた人工尿吸収テストの結果を第1表に示す。

また、生理食塩水(0.9重量%食塩水溶液)についても人工尿と全く同様に吸収テストを行つ

0 gの水に溶解し、1 Lの三ツ口セバラブルフラスコにいれた。三ツ口フラスコには窒素導入管、温度計ホルダーおよび排気管をセットし、30℃の恒温槽中に浸した。窒素を1 L/分の速度で30分バブルさせ、溶存酸素を除去した後、2,2'-アゾビス(2-ジアミノプロパン)・二塩酸塩を0.40 gを4.9.6 gの水に溶解したものを反応液に加えた。フラスコを断熱容器にいれ、窒素流量を0.1 L/分に減少し、静置した。

16時間後、ゲル状の内容物を取り出し、ミンサー(家庭用挽き肉器)にて細分した後アセトンにて脱水し、105℃で5時間乾燥した。かくして得られた乾燥ゲルを粉碎し、分級して48~100メッシュに整え最終製品とした。この最終製品の吸水性能を人工尿を用いて測定した。

(吸水試験)

人工尿200 mlを300 mlビーカーに入れ、電磁搅拌器で激しく搅拌しながら上記最終製品500.0 mgをゆっくり添加した。吸水性樹脂

た。結果を第1表示した。

実施例2

N-ビニルアセトアミドに代えてN-ビニルホルムアミドを用いた以外は、実施例1と全く同様に反応を行い、実施例1と全く同様にして行った人工尿および生理食塩水の吸収テストの結果を第1表示した。

実施例3

N-ビニルアセトアミドに代えてN-ビニル-N-メチルアセトアミドを用いた以外は、実施例1と全く同様に反応を行い、実施例1と全く同様にして行った人工尿および生理食塩水の吸収テストの結果を第1表示した。

実施例4

N-ビニルアセトアミド200 gに代えてN-ビニルアセトアミド160 gおよびアクリル酸ソーダ40 gを用いた以外は、実施例1と全く同様に反応を行い、実施例1と全く同様にして行った人工尿および生理食塩水の吸収テストの結果を第1表示した。

実施例 5

N, N' - メチレンビスアクリルアミドを 1.0 g から 0.5 g に低減した以外は、実施例 4 と全く同様に反応を行い、人工尿および生理食塩水の吸収テストの結果を第 1 表示した。

実施例 6

N-ビニルアセトアミド 200 g に代えて N-ビニルアセトアミド 180 g およびアクリル酸ソーダ 20 g を用いた以外は、実施例 4 と全く同様に反応を行った。人工尿および生理食塩水の吸収テストの結果を第 1 表示した。

実施例 7

N-ビニルアセトアミド 200 g に代えて N-ビニルアセトアミド 140 g およびアクリル酸ソーダ 40 g および 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ 20 g を用いた以外は、実施例 1 と全く同様に反応を行った。人工尿および生理食塩水の吸収テストの結果を第 1 表示した。

実施例 8

電磁攪拌器で激しく攪拌しながらゲル粉末 500.0 mg をゆっくり添加した。ゲル粉末が液中に充分に分散した後攪拌を停止し、2 時間静置後に、200 メッシュの金網製の篩で、膨潤ゲルをろ過し、篩い上のゲルの重量を測定した。膨潤率は、次式により求めた。

(吸収された溶媒の重量 g)

$$\text{膨潤率 (倍)} = \frac{\text{(吸収された溶媒の重量 g)}}{\text{(樹脂の重量 g)}}$$

第 1 表

| 実施例 | 人工尿吸収率 (倍) | 食塩水吸収率 (倍) |
|-----|---------------|---------------|
| 1 | 105.3 | 122.4 |
| 2 | 98.9 | 108.0 |
| 3 | 93.9 | 100.5 |

アクリル酸ソーダ 40 g に代えてアクリロニトリル 40 g を用いた以外は、実施例 4 と全く同様に反応を行った。人工尿および生理食塩水の吸収テストの結果を第 1 表示した。

実施例 9

アクリル酸ソーダ 40 g に代えてエチルビニルエーテル 40 g を用いた以外は、実施例 4 と全く同様に反応を行った。人工尿および生理食塩水の吸収テストの結果を第 1 表示した。

実施例 10

架橋剤として、N, N' - メチレンビスアクリルアミドに代えてジエチレングリコールジアクリレートを用いた以外は、実施例 1 と全く同様に反応を行った。人工尿および生理食塩水の吸収テストの結果を第 1 表示した。

実施例 11

実施例 1 で得られた最終製品の各有機溶媒に対する膨潤率を第 2 表に示した。比較例として市販吸水性樹脂の膨潤率を同表に示した。膨潤率は、各溶媒 200 ml を 300 ml ピーカーに入れ、

| | | |
|----|-------|-------|
| 4 | 125.8 | 141.5 |
| 5 | 133.4 | 150.6 |
| 6 | 120.6 | 139.3 |
| 7 | 130.1 | 145.3 |
| 8 | 85.4 | 98.7 |
| 9 | 92.2 | 105.2 |
| 10 | 76.5 | 90.9 |

第 2 表

| 実施例 | ボリ(N-ビニルアセトアミド)ケル | ボリ(アクリル酸リタ)ケル |
|------------|-------------------|---------------|
| メタノール | 72.3 | 0.3 |
| エタノール | 70.1 | 0.4 |
| 2-フロハジル | 78.8 | 0.3 |
| ジメチルホルムアミド | 41.0 | 0.5 |

比較例 1 ~ 4

市販の吸水性樹脂 4 種について人工尿および生理食塩水吸収テストを、実施例に示した方法により行った。結果を第 3 表に示した。

第 3 表

| 比較例 | 市販吸水性樹脂 | 人工尿吸収率(倍) | 食塩水吸収率(倍) |
|-----|------------------------|-----------|-----------|
| 1 | 酢ビンアクリル酸エステル共重合体ケン化物 | 30.7 | 48.0 |
| 2 | ボリアクリル酸塩 | 30.6 | 31.6 |
| 3 | ボリアクリル酸塩 | 24.8 | 39.2 |
| 4 | テンブンソーアクリル酸グラフト共重合体中和物 | 28.7 | 42.8 |

5. 発明による効果

本発明によると入手容易な安価な N-ビニル化合物から簡便な方法で作られる、電解質水溶液吸収率に優れ、かつ極性有機溶媒に親和性の優れた吸水性樹脂が提供される。

第1頁の続き

| ⑤Int. Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 |
|------------------------|-------|----------|
| C 08 F 222/02 | M L U | 7242-4 J |
| 226/02 | M N Q | 7242-4 J |
| 226/10 | M N N | 7242-4 J |
| 228/02 | M N R | 7242-4 J |